

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 51-06

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 J 9-16

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 13 321 A1



11

Offenlegungsschrift 24 13 321

21

Aktenzeichen:

P 24 13 321.9

22

Anmeldetag:

20. 3. 74

43

Offenlegungstag:

23. 10. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verschäumbare Ppropfpolymerisate des Styrols auf Olefinpolymerisaten

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Zeitler, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 6711 Hessheim;
Höhr, Lothar, Dipl.-Chem. Dr., 6520 Worms;
Müller-Tamm, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 24 13 321 A1

BASF Aktiengesellschaft

2413321

Unser Zeichen: O.Z. 30 460 vG/L

6700 Ludwigshafen, 18.3.1974

Verschäumbare Pffropfpolymerisate des Styrols auf Olefinpolymerisaten

Die Erfindung betrifft verschäumbare Kunststoffmassen, die ein Pffropfpolymerisat des Styrols auf einem Olefinpolymerisat und ein Treibmittel enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Massen.

Es ist bekannt, daß man verschäumbare thermoplastische Kunststoffe durch homogenes Verteilen eines Treibmittels in thermoplastischem Kunststoff herstellen kann. So sind z.B. Verfahren zur Herstellung von verschäumbaren Styrolpolymerisaten bekannt, bei denen man feinkörnige Styrolpolymerisate mit einem gasförmigen oder flüssigen organischen Treibmittel in Berührung bringt. Dies kann z.B. in wäßriger Suspension erfolgen, wobei als Treibmittel aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan oder Halogenkohlenwasserstoffe verwendet werden können. Derartige treibmittelhaltige Styrolpolymerisate sind hinlänglich lagerfähig, so daß sie ohne technisch aufwendige Vorkehrungen zu dem Ort der Verarbeitung transportiert und dort zu Schaumstoffen aufgeschäumt werden können.

Eine solche Arbeitsweise hat sich bislang zur Herstellung verschäumbarer Massen auf der Grundlage von Olefinpolymerisaten nicht bewährt. Massen aus verschäumbaren Olefinpolymerisaten enthalten daher meist Feststoffe als Treibmittel, die beim Erhitzen unter Bildung gasförmiger Stoffe zerfallen, wobei die Massen aufblähen. Derartige Massen können jedoch nicht in Formen aufgeschäumt und zu Formkörpern versintert werden, da die blähfähigen Teilchen unmittelbar nach dem Aufschäumen an Volumen verlieren. Olefinpolymerisate können mit Hilfe von Kohlen-

2413321

- 2 -

O.Z. 30 460

wasserstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen schließlich durch Mischen im Extruder bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes der Polymerisate und Aufschäumen des Gemisches beim Verlassen des Extruders erhalten werden. Auch ist es nicht möglich, auf diesem Wege hergestellte Schaumstoffteilchen in Formen zu versintern, da beim erneuten Erhitzen die Teilchen schrumpfen und die Form nicht ausfüllen.

Mischt man Styrolpolymerisate und Olefinpolymerisate und setzt diesem Gemisch ein Treibmittel zu, so lassen sich die Mischungen zwar aufschäumen; man erhält jedoch einen Schaum von geringer mechanischer Festigkeit, der nach dem Erkalten zerbröckelt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, verschäumbare Kunststoffmassen aus einem thermoplastischen Kunststoff und einem Treibmittel zu schaffen, die diese Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, wenn die Masse ein Ppropfpolymerisat des Styrols auf einem Olefinpolymerisat enthält.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Herstellung derartiger verschäumbarer Kunststoffmassen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem man ein Ppropfpolymerisat des Styrols auf einem Olefinpolymerisat mit einem Treibmittel in Berührung bringt.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffmassen haben den Vorteil, daß sie sich zu Schaumstoffen aufschäumen lassen mit Eigenschaften, wie sie besonders die unverschäumten Ppropfpolymerisate des Styrols und Olefinpolymerisate bei geringem Olefinpolymerisatanteil nicht haben. So sind z.B. die aus erfindungsgemäßen verschäumbaren Massen hergestellten Schäume gegen bestimmte Lösungsmittel unempfindlich, d.h. sie werden von diesen nicht gelöst. Es war daher überraschend, daß sich die erfindungsgemäßen Kunststoffmassen zu Schaumstoffen mit vorteilhaften Eigenschaften verarbeiten lassen.

2413321

- 3 -

O.Z. 30 460

Unter Pffropfpolymerisaten sollen im Sinne der Erfindung Pffropfpolymerisate des Styrols auf Olefinpolymerisaten bezeichnet werden, wie sie durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Olefinpolymerisaten erhalten werden. Der Styrolgehalt der Pffropfpolymerisate liegt vorteilhaft zwischen 10 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 30 und 90 Gewichtsprozent. Zum Herstellen der Pffropfpolymerisate können außer Styrol auch andere mit Styrol copolymerisierbare Monomere in solchen Mengen verwendet werden, daß der Styrolanteil, bezogen auf die Monomeren, mindestens 50 Gewichtsprozent beträgt. Als solche Mischpolymerisationskomponenten kommen z.B. in Frage: α -Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, Vinylcarbazol oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandiolldiacrylat.

Die Pffropfpolymerisation wird in an sich bekannter Weise durchgeführt. So kann z.B. ein Granulat von Olefinpolymerisaten zusammen mit Styrol und Polymerisationsinitiator in der Mischkammer eines Extruders bei höherer Temperatur unter Luftausschluß aufgeschmolzen werden. Dabei wird das Styrol auf das Olefinpolymerisat aufgepfropft.

Von den Olefinpolymerisaten eignen sich besonders Polymerisate des Äthylens, Propylens, Butens-1 oder Isobutylens. Unter diesen nehmen die Äthylenhomo- und -copolymerisate eine Vorzugsstellung ein. So können z.B. Äthylenhomopolymerisate verwendet werden, die nach Hochdruck- bzw. Niederdruck-Polymerisationsverfahren erhalten werden und eine Dichte zwischen 0,85 und 0,965 g/cm³ haben. Geeignete Äthylencopolymerisate enthalten als Comonomere entweder andere Olefine oder beispielsweise Vinylester von Säuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat oder Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Ferner kommen Kohlenoxid, Styrol, Vinylchlorid, Schwefeldioxid, Fumar- und Maleinsäureester in Frage. Auch können Mischungen der Olefinpolymerisate verwendet werden. Beispielsweise Mischungen aus Hochdruck- oder Niederdruckpolyäthylen mit Äthylencopolymeri-

509843/0738

-4-

2413321

- 4 -

O.Z. 30 460

saten, wie Copolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat.

Der Comonomerengehalt in den Äthylencopolymerisaten liegt vorzugsweise zwischen 1 bis 49, insbesondere zwischen 3 und 35, Gewichtsprozent. Der Schmelzindex der Copolymerisate kann in einem weiten Bereich schwanken und beträgt insbesondere 0,1 bis 1 000 g/10 min (190°C/2,16 kg). Man verwendet Teilchen der Ppropfpolymerisate, die einen Durchmesser zwischen 0,1 und 5, vorzugsweise von 0,5 bis 2,5, mm haben.

Als Treibmittel verwendet man zweckmäßig niedermolekulare organische Stoffe, die einen Siedepunkt zwischen -50 und 100°C haben. Vorzugsweise verwendet man unter Normalbedingungen gasförmige oder flüssige, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Propan, Butan, Pentan, Hexan oder Cyclohexan, Isobutan, Isopentan oder Isohexan. Geeignet sind auch Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Methylenchlorid, Äthylchlorid, Dichlordifluormethan, Trifluorchlormethan. Auch kommen Äther, wie Dimethyl- oder Diäthyläther, oder Ketone, wie Aceton, in Frage. Diese Treibmittel können für sich allein oder in Mischungen verwendet werden. Sie sind in den feinteiligen Ppropfpolymerisaten in Mengen zwischen 2 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 4 und 10 Gewichtsprozent, enthalten. Mitunter hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den treibmittelhaltigen Ppropfpolymerisaten Alkohole in Mengen von 1 bis 10 Gewichtsprozent, z.B. Äthanol zusätzlich zu den Treibmitteln einzuarbeiten.

Die treibmittelhaltigen Teilchen der Ppropfpolymerisate werden erhalten, indem man die feinteiligen Ppropfpolymerisate mit den Treibmitteln in Berührung bringt. Das kann bei Normaltemperatur unter Normaldruck oder bei Überdruck erfolgen. Die Treibmittel quellen die Polymerisate an und verteilen sich homogen in den Teilchen. Für eine gleichmäßige Verteilung der Treibmittel in den Teilchen ist eine Verweilzeit in der treibmittelhaltigen Atmosphäre von 0,5 bis etwa 50 Stunden, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden, erforderlich. Die Teilchen können auch durch Behandeln der Ppropfpolymerisate mit dem Treibmittel in wässriger Suspension erhalten werden.

509843/0738

-5-

2413321

- 5 -

O.Z. 30 460

Am zweckmäßigsten arbeitet man in einem Temperaturbereich zwischen -10 und 100°C . Der Druck liegt oberhalb $0,1$ und nicht über 50 at. Man kann die Treibmittel im Überschuß verwenden und die treibmittelhaltigen Pffropfpolymerisate vom Treibmittel trennen, wenn die Polymerisate den erforderlichen Gehalt an Treibmittel haben.

Die Pffropfpolymerisate können im Gemisch mit anderen Stoffen verarbeitet werden. So können die Pffropfpolymerisate Flamm- schutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe, Gleitmittel oder auch andere polymere Substanzen, z.B. kautschukartige Stoffe, wie Polyisobutylen, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können aufgeschäumt und die aufgeschäumten Teilchen als solche verwendet werden. So können z.B. die geschäumten Teilchen als Füllstoffe für Leichtbeton, als Bodenauflockerungsmittel oder in Bauten, z.B. in Kabel- schächten, verwendet werden. Auch ist es möglich, die geschäum- ten Teilchen mit Bindemitteln, die ebenfalls geschäumt sein können, zu binden. Die geschäumten Teilchen können weiter zer- kleinert werden und als Extender für Dispersionsfarben dienen.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1

100 Teile eines Styrolpffropfpolymerisates, das durch Pffropf- polymerisation von Styrol mit Dibenzoylperoxid auf Hochdruck- polyäthylen einer Dichte von $0,918\text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzindex von 4 g/10 min ($190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$) hergestellt worden war und einen Styrolgehalt von 50 Gewichtsprozent hat, wird in Form eines feinen Granulats mit einem Teilchendurchmesser von 1 mm und einer Teilchenlänge von 1 bis $1,5\text{ mm}$ in einem Mischer, der gas- dicht schließt, mit 2 Teilen Pentan und 5 Teilen Methylenchlorid für die Dauer von 15 Minuten gemischt. Danach wird die Mischung für die Dauer von 24 Stunden in dem Mischer belassen. Man er- hält ein expandierbares Granulat, das das Treibmittelgemisch in homogener Verteilung enthält.

509843/0738

-6-

2413321

- 6 -

O.Z. 30 460

Das treibmittelhaltige Granulat wird mit einem Vorschäumgerät, wie es zum Vorschäumen von Styrolpolymerisaten üblich ist, für die Dauer von 10 Sekunden mit Wasserdampf und mit einem Vor-
druck von 1,5 atü behandelt. Die Teilchen schäumen auf und haben ein Schüttgewicht von etwa 30 g/l. Sie sind in Toluol unlöslich.

Beispiel 2

Auf 100 Teile eines Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisates mit einem Vinylacetatgehalt von 12 Gewichtsprozent und einer Dichte von 0,935 und einem Schmelzindex von 4 g/10 min (190°C/2,16 kg) werden 186 Teile Styrol mit 1,2 Teilen Dibenzoylperoxid als Initiator aufgepfropft. Man erhält ein Pfropfpolymerisat mit 65 Gewichtsprozent Styrol. Das Polymerisat wird granuliert zu Teilchendurchmessern von 1 bis 1,5 mm. Diese Teilchen werden - wie in Beispiel 1 beschrieben - mit einem Gemisch aus 3 Teilen Pentan und 6 Teilen Methylformiat in einem Mischer behandelt, daß ein expandierbares Granulat entsteht, das die Treibmittel in gleichmäßiger Verteilung enthält.

Die Teilchen werden zunächst mit Hilfe von Dampf von 1,5 atü vorgeschäumt, so daß man vorgeschäumte Teilchen einer Dichte von 2,5 g/l erhält. Die Teilchen sind unlöslich in n-Butylacetat.

Beispiel 3

20 Teile eines Hochdruckpolyäthylens werden mit 80 Teilen Styrol und 0,3 Teilen Dicumylperoxid in wäßriger Suspension polymerisiert. Man erhält ein Pfropfpolymerisat mit 80 % Styrol. Die kugelförmigen Teilchen mit Durchmessern von 1,0 bis 2,5 mm werden in einem Mischer mit 8 Teilen Pentan behandelt. Nach einer Verweilzeit von 12 Stunden können die Teilchen mit Wasserdampf geschäumt werden. Die geschäumten Teilchen haben ein Schüttgewicht von 18 g/l. Sie sind im Gegensatz zum ungeschäumten Produkt in Toluol unlöslich.

-7-

509843/0738

2413321

O.Z. 30 460

- 7 -

Beispiel 4

Das Pfropfpolymerisat aus Beispiel 3 kann nach Beendigung der Polymerisation in wässriger Suspension bei erhöhter oder bei Normaltemperatur mit 6,8 Teilen Pentan dotiert werden. Bei Normaltemperatur erfolgt die Zugabe des Treibmittels drucklos, bei 90°C bei einem Anfangsdruck von 5 at. Im Verlauf von 12 Stunden fällt der Druck auf 1,2 at ab, und die Dotierung ist beendet. Bei Normaldruck werden für die Aufnahme 20 Stunden benötigt.

Durch Schäumen mit Wasserdampf erhält man Teilchen mit Schüttgewichten zwischen 18 und 20 g/l.

2413321

- 8 -

O.Z. 30 460

Patentansprüche

1. Verschäumbare Kunststoffmasse aus einem thermoplastischen Kunststoff und einem Treibmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse ein Ppropfpolymerisat des Styrols auf ein Olefinpolymerisat enthält.
2. Verfahren zur Herstellung von verschäumbaren Kunststoffmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ppropfpolymerisat des Styrols auf ein Olefinpolymerisat mit einem Treibmittel in Berührung bringt.

BASF Aktiengesellschaft

